

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192809

(P2003-192809A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 J 5/24 | C F C | C 0 8 J 5/24 | C F C 4 F 0 7 2 |
| D 0 4 H 1/42 | | D 0 4 H 1/42 | T 4 L 0 3 1 |
| 1/46 | | 1/46 | A 4 L 0 3 3 |
| D 0 6 M 10/02 | | D 0 6 M 10/02 | D 4 L 0 4 7 |
| 15/55 | | 15/55 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-399201(P2001-399201)

(22) 出願日 平成13年12月28日(2001.12.28)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市福津1621番地

(72) 発明者 佃 貴裕

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72) 発明者 鬼頭 昌利

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱絶縁性シート

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、寸法安定性、高周波特性に優れた耐熱絶縁性シートを提供することにある。

【解決手段】 液晶性芳香族ポリエステルからなる多孔質シートを260℃～310℃で焼成し、水溶性エポキシ樹脂を含浸、硬化させることを特徴とする耐熱絶縁性シートの製造方法。本発明の製造方法で製造されたことを特徴とする耐熱絶縁性シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶性芳香族ポリエステルからなる多孔質シートを260℃～310℃で焼成し、水溶性エポキシ樹脂を含浸、硬化させることを特徴とする耐熱絶縁性シートの製造方法。

【請求項2】 焼成する前に多孔質シートを水流交絡処理することを特徴とする請求項1記載の耐熱絶縁性シートの製造方法。

【請求項3】 多孔質シートを50℃～230℃で熱圧処理することを特徴とする請求項1または2の何れかに記載の耐熱絶縁性シートの製造方法。

【請求項4】 水溶性エポキシ樹脂を含浸させる前にコロナ放電処理することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の耐熱絶縁性シートの製造方法。

【請求項5】 請求項1～4の何れかに記載の製造方法で製造されたことを特徴とする耐熱絶縁性シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブリブレグ、金属箔積層板、プリント配線板、断熱材、耐熱性フィルターなどに用いられる耐熱絶縁性シートに関する。

【0002】

【従来の技術】最近では、プリント配線板においては、大容量の情報を高速通信するための開発が主流になっており、高周波領域における基板の低誘電率化と低誘電体損失化（優れた高周波特性）が求められている。このような課題を解決する手段として、誘電特性に優れた液晶性芳香族ポリエステルからなるシートを用いることが有望であるが、液晶性芳香族ポリエステルは、分子軸方向とそれに直交する方向との熱膨張係数の比が大きいため、反りなど熱変形しやすく、寸法安定性に問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術に見られる上記問題点を解決するものである。即ち本発明の目的は、耐熱性、寸法安定性、高周波特性に優れた耐熱絶縁性シートを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため、誘電特性に優れた液晶性芳香族ポリエステルに着目して鋭意検討した結果、水溶性エポキシ樹脂を含浸、硬化させることによって、耐熱性、高周波特性、寸法安定性に優れた耐熱絶縁性シートを實現できることを見出し、本発明に至ったものである。

【0005】すなわち、本発明は、液晶性芳香族ポリエステルを含有する多孔質シートを260℃～310℃で焼成し、水溶性エポキシ樹脂を含浸、硬化させることを特徴とする耐熱絶縁性シートの製造方法である。

【0006】本発明は、焼成する前に本発明の多孔質シートを水流交絡処理することを特徴とする耐熱絶縁性シ

ートの製造方法である。

【0007】本発明は、本発明の多孔質シートを50℃～230℃で熱圧処理することを特徴とする耐熱絶縁性シートの製造方法である。

【0008】本発明は、水溶性エポキシ樹脂を含浸させる前に本発明の多孔質シートをコロナ放電処理することを特徴とする耐熱絶縁性シートの製造方法である。

【0009】本発明は、本発明の製造方法により製造されたことを特徴とする耐熱絶縁性シートである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の耐熱絶縁性シートについて詳細に説明する。

【0011】本発明に用いられる液晶性芳香族ポリエステルとしては、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルアミド、半芳香族ポリエステル、半芳香族ポリエステルアミド、芳香族ポリエステル-カーボネートなどが挙げられる。ここで、半芳香族とは、主鎖の一部に例えば脂肪鎖などを有するものを指す。これらの液晶性芳香族ポリエステルの中でも、吸湿率が著しく低く、高周波領域での誘電率と誘電損失が小さい全芳香族ポリエステルが好ましい。全芳香族ポリエステルは、芳香族シオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸などのモノマーを組み合わせて、組成比を変えて合成される。例えばp-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との共重合体が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0012】本発明に用いられる多孔質シートとしては、多孔質フィルム、湿式不織布、乾式不織布、織布などが挙げられる。

【0013】本発明の耐熱絶縁性シートは、260℃～310℃で焼成されるが、このとき24時間以上焼成することが好ましい。具体的には、雰囲気を260℃～310℃に保持した電気炉内に耐熱絶縁性シートを24時間以上静置する。このとき電気炉内は空気でも良いが、窒素置換やアルゴン置換などでも良い。昇温と降温は数時間～数十時間かけて緩やかに行うことが好ましい。

【0014】260℃～310℃で24時間以上焼成されることによって、液晶性芳香族ポリエステルに含まれる未反応物や、重合が不完全なまま残存しているモノマーやオリゴマーなどが析出し、耐熱絶縁性シートから除去される効果がある。さらに、低融点成分が溶融して耐熱絶縁性シートの構成成分に融着するため、耐熱絶縁性シートの強度が著しく増大するだけでなく、液晶性芳香族ポリエステルの結晶性が増すため、耐熱絶縁性シートの耐熱性が向上する。

【0015】本発明で用いられる水溶性エポキシ樹脂としては、市販のものを使用することができる。水溶性エポキシ樹脂を含浸、硬化させることによって、ブリブレグや各種積層板、プリント配線板などを作製する際に用いられるエポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエ

ステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂との接着性が向上するため、結果的に耐熱性および寸法安定性に優れたブリブレイ、各種積層板、プリント配線板などが得られる。

【0016】本発明における水溶性エポキシ樹脂の付着量としては、耐熱絶縁性シートに対して1%~20%が好ましい。付着量が1%未満では、耐熱性や寸法安定性向上の効果が小さく、20%より多いと、その後の熱硬化性樹脂の含浸性が低下してしまう。

【0017】本発明において、水溶性エポキシ樹脂を含浸させる場合には、硬化剤の他に必要に応じて、触媒剤や硬化促進剤を併用しても良い。硬化剤としては、ジシアジアミン、各種フェノール樹脂、メラミン樹脂などが、触媒剤としては、リン含有化合物や金属水酸化物などが、硬化促進剤としては、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、ホスフィン類、イミダゾール類などが挙げられる。

【0018】本発明における水流交絡処理は、多孔質シートを金属やプラスチック製の各種ワイヤー上で5m/min~100m/minの速度で搬送させ、直径10μm~500μmのノズルを10μm~1500μmのピッチで1列以上配したノズルプレートから、高圧水流を噴射させて多孔質シートに当て、多孔質シート中の繊維やポリマーを三次元的に交絡させるものである。このときの圧力は、5kg/cm²~200kg/cm²の範囲が好ましい。5kg/cm²未満では、交絡が不十分なりやすく、200kg/cm²より高圧になると、多孔質シートに大きな穴が空いたり、多孔質シートがばらばらになりやすい。水流交絡処理は、多孔質シートの片面だけでも良いが、両面でも良い。

【0019】本発明の多孔質シートが湿式不織布の場合には、湿式不織布を作製した後に水流交絡処理しても良いが、湿式抄紙しながら同時に乾燥前の湿潤シートを水流交絡処理しても良い。多孔質シートが水流交絡処理されてなる場合には、熱硬化性樹脂の含浸性に優れたため、耐熱性および寸法安定性に優れた耐熱絶縁性シートが得られる。

【0020】本発明における熱圧処理は、50℃~230℃の温度で、線圧10kg/cm~400kg/cmの範囲で行われる。加圧に用いるロールは、金属ロール、樹脂ロール、コットンロールの何れでも良いが、均一に処理しやすいことから、金属ロールを用いることが好ましい。多孔質シートを熱圧処理することによって、所望の厚みに調整することができるだけでなく、加熱しないで加圧処理した場合には、半田付けや高温状態に置かれた際に厚み戻りが生じ、耐熱絶縁性シートや成型体の反りや変形が生じやすいのに対し、熱圧処理した場合には、厚み戻りを抑制できる利点がある。

【0021】熱圧処理時の温度が50℃未満では、厚み戻りが生じやすく、230℃より高温では、耐熱絶縁性

シートの密度が高くなりすぎて、樹脂含浸性に問題が生じやすい。本発明における熱圧処理は、多孔質シートを焼成する前後のどちらでも良いが、焼成前に行う方が歩留まりや製造効率が良いため、好ましい。

【0022】本発明におけるコロナ放電処理は、多孔質シートに水溶性エポキシ樹脂を含浸させる前に行う。具体的には、10W/m²・min~1000W/m²・minの放電量で多孔質シートを処理することが好ましい。放電量が10W/m²・min未満では、水溶性エポキシ樹脂との接着力向上効果が小さく、1000W/m²・minより高いと、多孔質シートが損傷しやすい。コロナ放電処理は、多孔質シートの片面でも良いが、両面に行うことが好ましい。コロナ放電処理することによって、多孔質シートと水溶性エポキシ樹脂との接着性が良くなるため、耐熱性および寸法安定性に優れた耐熱絶縁性シートが得られる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳説する。本発明の内容は本実施例に限定されるものではない。

【0024】<多孔質シート1の作製>液晶性芳香族ポリエステル繊維（繊維2.7dtex、繊維長51mm、融点280℃）を開綿し、カーディング法によりウェブを形成し、さらにニードルパンチ処理して、坪量40g/m²の多孔質シートを作製した。これを鉄芯に巻き、260℃で72時間焼成し、密度0.18g/cm³の多孔質シート1を作製した。

【0025】<多孔質シート2の作製><多孔質シート1の作製>で得られた焼成前の多孔質シートの両面を、3本のノズルプレートを用いて水流交絡処理した後、鉄芯に巻き、280℃で48時間焼成し、密度0.20g/cm³の多孔質シート2を作製した。水流交絡処理の際には第1ヘッドに、0.6mmピッチで、120μm径のノズルを2列有するノズルプレートを用い、第2および第3ヘッドに、1.2mmピッチで、100μm径のノズルを1列有するノズルプレートを用い、それぞれから75kg/cm²、90kg/cm²、90kg/cm²の圧力で水流を噴射させ、多孔質シートを10m/minで搬送させた。

【0026】<多孔質シート3の作製><多孔質シート1の作製>で得られた焼成前の多孔質シートを、50℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧250kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、310℃で24時間焼成し、密度0.45g/cm³の多孔質シート3を作製した。

【0027】<多孔質シート4の作製><多孔質シート2の作製>で得られた水流交絡処理後の多孔質シートを、100℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧250kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、300℃で48時間焼成し、密度0.51g/cm³の多孔質シート4を作製した。

【0028】<多孔質シート5の作製><多孔質シート2の作製>で得られた水流交絡処理後の多孔質シートを、180℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧250kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、300℃で48時間焼成し、密度0.89g/cm³の多孔質シート5を作製した。

【0029】<多孔質シート6の作製><多孔質シート2の作製>で得られた水流交絡処理後の多孔質シートを、230℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧250kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、300℃で24時間焼成し、密度1.05g/cm³の多孔質シート6を作製した。

【0030】<多孔質シート7の作製>多孔質シート1の両面を250W/m²・minの放電量で、10m/minの速度でコロナ放電処理し、多孔質シート7を作製した。

【0031】<多孔質シート8の作製>多孔質シート2の両面を100W/m²・minの放電量で、10m/minの速度でコロナ放電処理し、多孔質シート8を作製した。

【0032】<多孔質シート9の作製>多孔質シート3の両面を50W/m²・minの放電量で、10m/minの速度でコロナ放電処理し、多孔質シート9を作製した。

【0033】<多孔質シート10の作製>全芳香族ポリエステル繊維（細度1.9dtex、繊維長7mm、融点280℃）30%と全芳香族ポリエステル繊維（1.9dtex、繊維長7mm、融点320℃）70%の配合比で、バルバーを用いて適量の分散助剤とともに水中に分散させ、所定濃度に希釈した後、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪重40g/m²の多孔質シートを作製した。これを鉄芯に巻き、280℃で72時間焼成し、密度0.21g/cm³の多孔質シート10を作製した。

【0034】<多孔質シート11の作製><多孔質シート10の作製>で得られた焼成前の多孔質シートの両面を、3本のノズルプレートを用いて水流交絡処理した後、鉄芯に巻き、300℃で24時間焼成し、密度0.60g/cm³の多孔質シート11を作製した。水流交絡処理条件は<多孔質シート2の作製>と同条件にした。

【0035】<多孔質シート12の作製><多孔質シート10の作製>で得られた焼成前の多孔質シートを、50℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧280kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、290℃で36時間焼成し、密度0.54g/cm³の多孔質シート12を作製した。

【0036】<多孔質シート13の作製><多孔質シート10の作製>で得られた焼成前の多孔質シートを、130℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧28

0kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、290℃で24時間焼成し、密度0.62g/cm³の多孔質シート13を作製した。

【0037】<多孔質シート14の作製><多孔質シート11の作製>で得られた水流交絡処理後の多孔質シートを、150℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧280kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、270℃で48時間焼成し、密度0.63g/cm³の多孔質シート14を作製した。

【0038】<多孔質シート15の作製><多孔質シート11の作製>で得られた水流交絡処理後の多孔質シートを、200℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧280kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、270℃で48時間焼成し、密度0.70g/cm³の多孔質シート15を作製した。

【0039】<多孔質シート16の作製><多孔質シート11の作製>で得られた水流交絡処理後の多孔質シートを、230℃に加熱した2本の金属ロール間に通し、線圧280kg/cmで熱圧処理した後、鉄芯に巻き、270℃で48時間焼成し、密度0.82g/cm³の多孔質シート16を作製した。

【0040】<多孔質シート17の作製>多孔質シート10の両面を300W/m²・minの放電量で、10m/minの速度でコロナ放電処理し、多孔質シート17を作製した。

【0041】<多孔質シート18の作製>多孔質シート11の両面を200W/m²・minの放電量で、10m/minの速度でコロナ放電処理し、多孔質シート18を作製した。

【0042】<多孔質シート19の作製>多孔質シート13の両面を100W/m²・minの放電量で、10m/minの速度でコロナ放電処理し、多孔質シート19を作製した。

【0043】<多孔質シート20の作製>多孔質シート14の両面を60W/m²・minの放電量で、10m/minの速度でコロナ放電処理し、多孔質シート20を作製した。

【0044】<多孔質シート21の作製>多孔質シート16の両面を30W/m²・minの放電量で、10m/minの速度でコロナ放電処理し、多孔質シート21を作製した。

【0045】<多孔質シート22の作製><多孔質シート1の作製>において、焼成する前の多孔質シートを22とした。

【0046】<多孔質シート23の作製><多孔質シート10の作製>において、焼成する前の多孔質シートを23とした。

【0047】<多孔質シート24の作製>アラミド繊維（細度2.5dtex、繊維長5mm）を開緯し、カーディング法によりウェブを形成し、さらにニードルパン

10

20

30

40

50

チ処理して、坪量 40 g/m^2 の多孔質シートを作製した。これを鉄芯に巻き、 260°C で72時間焼成し、密度 0.18 g/cm^3 の多孔質シート24を作製した。

【0048】実施例1～21

<多孔質シート1の作製>～<多孔質シート21の作製>で得られた多孔質シート1～21に市販の水溶性エポキシ樹脂（ガラス転移点 110°C ）を含浸させ、 120°C で10分乾燥、硬化させ、水溶性エポキシ樹脂を付着させた。それぞれのシートを耐熱絶縁性シート1～21とした。

【0049】比較例1～3

<多孔質シート22の作製>～<多孔質シート24の作製>で得られた多孔質シート22～24に市販の水溶性エポキシ樹脂（ガラス転移点 110°C ）を含浸させ、 120°C で10分乾燥、硬化させ、水溶性エポキシ樹脂を付着させた。それぞれのシートを耐熱絶縁性シート22～24とした。

【0050】比較例4、5

多孔質シート1および10に水溶性エポキシ樹脂を含浸させずにそのまま耐熱絶縁性シート25および26とした。

【0051】上記の実施例1～21および比較例1～5で作製した耐熱絶縁性シート1～26について、以下の試験方法により評価を行い、結果を表1に示した。

【0052】<樹脂ワニス1の作製>ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量200）65%とフェノール樹脂35%の割合で混合しメチルエチルケトンを加えて、樹脂含有量が70%の樹脂ワニス1を作製した。

【0053】<ブリブレッグ1～26の作製>耐熱絶縁性シート試料1～26に樹脂ワニス1を含浸後、 140°C で5分間乾燥させて、樹脂含有量が50%で厚み $60\text{ }\mu\text{m}$ のブリブレッグ1～26を作製した。

【0054】<積層板1～26の作製>ブリブレッグ1～26をそれぞれ4枚ずつ積層し、圧力 3 MPa 、 200°C の条件で90分間保持し成型し、積層板1～26を作製した。

【0055】<半田耐熱性>積層板1～26を 50 mm 角に切断し、この試料を 100°C にて0、2、4、6、8時間煮沸した後、 265°C の半田浴に150秒間浸漬して取り出し、試料の外観を観察した。膨れのないものは半田耐熱性が良好なことを意味する。表1には、膨れが生じなかったときの煮沸時間を記した。この煮沸時間が長いもの程、耐熱性に優れることを意味する。

【0056】<寸法変化率> $300\text{ mm}\times 500\text{ mm}$ の積層板1～26の四隅に 0.9 mm 径の穴をあけ、窩座の穴間寸法と、 260°C のリフロ炉通過後の同寸法をX-Y測長器で測定し、窩座の穴間寸法に対するリフロ炉通過後の同寸法の変化率を求めた。表1の「-」は、収縮を意味する。

【0057】<高周波特性>積層板1～26を 50 mm 角に切断し、この試料の 5 GHz における誘電率 ϵ を測定し、その値を表1に示した。この値が小さい程、高周波特性に優れることを意味する。値が0.1違うだけで高周波特性に大きく影響する。

【0058】

【表1】

| 例 | 半田耐熱性 (時間) | 寸法変化率 (%) | 高周波特性 (ε) |
|--------|------------|-----------|-----------|
| 実施例 1 | 6 | -0.13 | 8.0 |
| 実施例 2 | 8 | -0.10 | 2.0 |
| 実施例 3 | 6 | -0.12 | 3.0 |
| 実施例 4 | 8 | -0.09 | 3.0 |
| 実施例 5 | 8 | -0.08 | 3.0 |
| 実施例 6 | 8 | -0.07 | 3.0 |
| 実施例 7 | 8 | -0.11 | 3.0 |
| 実施例 8 | 8 | -0.08 | 3.0 |
| 実施例 9 | 6 | -0.10 | 3.0 |
| 実施例 10 | 6 | -0.13 | 3.0 |
| 実施例 11 | 8 | -0.11 | 3.0 |
| 実施例 12 | 6 | -0.12 | 3.0 |
| 実施例 13 | 6 | -0.12 | 3.0 |
| 実施例 14 | 8 | -0.10 | 3.0 |
| 実施例 15 | 8 | -0.08 | 3.0 |
| 実施例 16 | 8 | -0.07 | 3.0 |
| 実施例 17 | 8 | -0.10 | 3.0 |
| 実施例 18 | 8 | -0.09 | 3.0 |
| 実施例 19 | 8 | -0.10 | 3.0 |
| 実施例 20 | 8 | -0.08 | 3.0 |
| 実施例 21 | 8 | -0.07 | 3.0 |
| 比較例 1 | 2 | -0.17 | 3.0 |
| 比較例 2 | 2 | -0.17 | 9.0 |
| 比較例 3 | 6 | -0.14 | 8.0 |
| 比較例 4 | 4 | -0.15 | 3.0 |
| 比較例 5 | 4 | -0.15 | 8.0 |

【0059】評価：表1の結果から明らかなように、本発明で作製した耐熱絶縁性シートは、液晶性芳香族ポリエステルからなる多孔質シートを260℃～310℃で焼成し、水溶性エポキシ樹脂を含浸、硬化させてなるため、耐熱性、寸法安定性、高周波特性に優れていた。

【0060】実施例2および11で作製した耐熱絶縁性シートは、水流交絡処理されてなるため、水流交絡処理されていない場合よりも水溶性エポキシ樹脂および熱硬化性樹脂の含浸性が良く、耐熱性および寸法安定性において優れていた。

【0061】実施例3～6、12～16で作製した耐熱絶縁性シートは、50℃～230℃で熱圧処理されてなるため、熱圧処理されていない場合よりも寸法安定性において優れていた。

【0062】実施例7～9、17～21で作製した耐熱絶縁性シートは、コロナ放電処理されてなるため、コロナ放電処理されていない場合よりも水溶性エポキシ樹脂および熱硬化性樹脂の含浸性が良く、耐熱性および寸法安定性において優れていた。

【0063】一方、比較例1および2で作製した耐熱絶縁性シートは、全く焼成されていないため、耐熱性および寸法安定性において劣っていた。

【0064】比較例3で作製した耐熱絶縁性シートは、アラミド繊維のみからなるため、高周波特性が劣っていた。

【0065】比較例4および5で作製した耐熱絶縁性シートは、水溶性エポキシ樹脂を含浸していないため、耐熱性および寸法安定性において劣っていた。

フロントページの続き

| | | | |
|-----------------------|------|------------|--------------------------------|
| (51)Int.Cl. | 識別記号 | F i | フロント (参考) |
| H05K 1/03 | 610 | H05K 1/03 | 610L 610T |
| // C08L 63:00 | | C08L 63:00 | |
| (72)発明者 兵頭 建二 | | Fターム(参考) | 4F072 AB05 AC01 AD24 AG03 AH22 |
| 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 | | | AJ04 AK05 AL09 AL13 |
| 製紙株式会社内 | | | 4L031 AA18 AA21 AB34 CB06 DA17 |
| (72)発明者 西面 憲二 | | | 4L033 AA07 AB07 AC15 CA49 |
| 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号株式 | | | 4L047 AA22 AB02 BA03 BA04 CB05 |
| 会社クラレ内 | | | CB06 CB10 CC08 CC13 |